


Polymer composition, membrane containing said composition, method for the production and uses thereof

Patent number: DE19851498
Publication date: 2000-07-06
Inventor: SOCZKA-GUTH THOMAS [DE]; FRANK GEORG [DE];
BAURMEISTER JOCHEN [DE]; KNAUF RUEDIGER
[DE]; PAWLIK JUERGEN [DE]
Applicant: AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]
Classification:
- international: C08L71/00; C08L79/00; B01D71/52; B01D61/42;
B01D61/14; C08J5/18; H01M8/02
- european: H01M8/10E2
Application number: DE19981051498 19981109
Priority number(s): DE19981051498 19981109

Also published as:

 WO0027513 (A3)
WO0027513 (A2)
EP1144100 (A3)
EP1144100 (A2)
US6632847 (B1)

more >>

Abstract not available for DE19851498

Abstract of corresponding document: **US6632847**

Polymer composition, membrane comprising the same, process for production thereof and use thereof</PTEXT>The composition described comprises 30 to 99.5% by weight of a sulfonated aromatic polyether ketone which has an ion-exchange capacity of from 1.3 to 4.0 meq (-SO<HIL><PDAT>3</SB><PDAT>H)/g of polymer, and from 0.5 to 70% by weight of a polybenzimidazole.</PTEXT>This composition can, as can a sulfonated polyether ketone of PEK type, be processed to give membranes, preferably used in fuel cells.</PTEXT>

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 51 498 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 51 498.0
⑳ Anmeldetag: 9. 11. 1998
㉑ Offenlegungstag: 6. 7. 2000

㉒ Int. Cl.⁷:
C 08 L 71/00
C 08 L 79/00
B 01 D 71/52
B 01 D 61/42
B 01 D 61/14
C 08 J 5/18
H 01 M 8/02

DE 198 51 498 A 1

㉓ Anmelder:

Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,
65929 Frankfurt, DE

㉔ Vertreter:

Ackermann, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Ass.,
65719 Hofheim

㉕ Erfinder:

Soczka-Guth, Thomas, Dr., 65719 Hofheim, DE;
Frank, Georg, Dr., 72074 Tübingen, DE;
Baurmeister, Jochen, Dr., 24340 Eckernförde, DE;
Knauf, Rüdiger, Dr., 65582 Aull, DE; Pawlik, Jürgen,
Dr., 65931 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉖ Polymerzusammensetzung, Membran enthaltend diese, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

㉗ Beschrieben wird eine Zusammensetzung, enthaltend 30-99,5 Gew.-% eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer) aufweist und 0,5-70 Gew.-% eines Polybenzimidazols.

Diese Zusammensetzung läßt sich, ebenso wie ein sulfoniertes Polyetherketon vom Typ PEK zu Membranen verarbeiten, welche vorzugsweise in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen.

DE 198 51 498 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, die sich insbesondere zur Herstellung von Membranen eignet sowie den Einsatz dieser Membranen in Brennstoffzellen, Hochleistungskondensatoren, Dialysegeräten und der Ultrafiltration.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieumwandler, die sich besonders durch ihren hohen Wirkungsgrad auszeichnen. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (nachstehend PEM genannt) zeichnen sich unter den verschiedenen Arten von Brennstoffzellen durch ihre hohe Leistungsdichte und ihr geringes Leistungsgewicht aus.

Herkömmliche Brennstoffzellen arbeiten in der Regel mit Membranen auf der Basis von fluorhaltigen Polymeren, beispielsweise mit dem Material Nafion®.

Für die Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie insbesondere für Anwendungen in größerem Maßstab ist es notwendig, die Herstellkosten der zum Einsatz kommenden Materialien zu reduzieren ohne daß dabei eine Einbuße an Leistungsfähigkeit gegenüber den herkömmlich verwendeten Materialien in Kauf genommen werden muß.

Protonenleitende Membranen auf Basis von sulfonierten Polyetherketonen sind bekannt, beispielsweise aus einem Bericht Artikel von A. Steck in Proc. 1st Inter. Symp. On New Materials For Fuel Cell Systems, Montreal 1995, pp 74. oder aus einem Artikel von C. A. Linkous et al. in Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 7, pp. 525-9 (1998).

In den WO-A 96/29359 und WO-A-96/29360 werden Polymerelektrolyte aus sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und die Herstellung von Membranen aus diesen Materialien beschrieben.

In der EP-A-0152161 werden überwiegend aus der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar bestehende Polyetherketone (nachfolgend PEK genannt) und daraus hergestellte geformte Gebilde beschrieben.

Sulfonierte, streng alternierende Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- werden in J. Polym. Sci.: Vol. 23, 2205-2222, 1985 beschrieben. Der Aufbau der Polyetherketone geschieht hier durch elektrophilen, und nicht wie in EP-A-0152161 beschrieben, durch nucleophilen Angriff. Die Polymeren wurden durch Sulfurtrioxid unter Verwendung von Triethylphosphat in Dichlorethan sulfoniert. Eine weitere, in dieser Literaturstelle verwendete Sulfonierungsmethode ist die Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure. Allerdings wird bei dieser Methode, abhängig vom Grad der Sulfonierung, auch ein Abbau des Molekulargewichtes beobachtet. Es schließt sich die Amidierung des Säurechlorides an. Als mögliches Einsatzgebiet derartiger Polymere wird die Verwendung als Ionenaustauscher oder als Entsalzer angegeben. Der Einsatz in Brennstoffzellen wird nicht beschrieben. Eigenschaftsprofile, die den Einsatz in Brennstoffzellen nahelegen, kommen ebenso nicht vor.

Membranen aus homogenen Polymerlegierungen auf Basis von sulfonierten, aromatischen Polyetherketonen, Polyethersulfonen und einem dritten, hydrophilen Polymer sind aus der EP-A-0688824 auch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen erwähnt.

Aus der WO-A-98/07164 sind Mischungen aus hochmolekularen Säuren (beispielsweise sulfonierten Polyetherketonen) und hochmolekularen Basen (beispielsweise Polybenzimidazolen) bekannt. Allerdings werden hier nicht die notwendigen Eigenschaftskombinationen aufgezeigt, die erst einen Betrieb in der Brennstoffzelle möglich machen. Auch zielt die dort beschriebene Erfindung auf einen wasserfreien Leitfähigkeitsmechanismus ab, der durch die Wechselwirkung Säure/Base zustande kommt, und der deshalb einen Einsatz dieser Materialien bei Temperaturen über 100°C unter Normaldruck möglich macht.

Die Anwendung von Polybenzimidzolen in der Brennstoffzelle wird bereits von Savinell et al. in J. Electrochemical Soc., 141, 1994, S. L46-L48 beschrieben. Mischungen von verschiedenen Polymeren mit Polybenzimidazolen sind ebenfalls bekannt, z. B. aus der US-A-5,290,884.

Die Eignung aromatischer, nicht fluorierter Polymerer, wozu auch aromatische Polyetherketone gehören, für den Einsatz in Brennstoffzellen wird in der Literatur in Frage gestellt (A. Steck, Proc. 1st Inter. Symp. On New Materials For Fuel Cell Systems, Montreal 1995, pp 74).

Die Eigenschaften von polymeren Materialien durch die Beimischung von weiteren Komponenten zu verändern ist ein allgemein bekanntes Verfahren. Allerdings ist das Eigenschaftsprofil von Polymermischungen nur schwer vorherzusehen. Es wird bezweifelt, daß es irgendeine Theorie gibt, die die komplexe Natur von Polymer-Polymer-Wechselwirkungen widerspiegelt (Macromolecules, Vol. 16, 1983, p 753-7).

Mit der Erfindung werden Zusammensetzungen bereitgestellt, aus denen leistungsfähige Membranen aus kostengünstigen Materialien hergestellt werden können. Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird darüber hinaus ein Material bereitgestellt, daß die Leistungsfähigkeit der herkömmlich eingesetzten fluorierten Standard-Materialien übertrifft. Ferner wird mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Material bereitgestellt, aus dem sich Membranen mit guten mechanischen Eigenschaften und gleichzeitig ausgezeichnete Protonenleitfähigkeit herstellen lassen.

Diese Eigenschaftskombination ist nicht zu erwarten gewesen und tritt bei anderen Polymermischungen nicht auf. So findet man beispielsweise von Zusammensetzungen aus sulfoniertem Polyetherketon und Polyethersulfon, daß bereits die Zugabe von geringen Mengen an Polyethersulfon zu einem deutlichen Absinken der Protonenleitfähigkeit der Membranen aus diesem Material führt.

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend 30-99,5 Gew.-% eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist, und 0,5-70 Gew.-% eines Polybenzimidazols.

Die Ionenaustauscherkapazität (nachstehend auch "IEC" genannt) wird durch Elementaranalyse des gewaschenen und getrockneten Polymeren durch die Bestimmung des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Schwefel (C/S-Quotient) ermittelt.

Unter aromatischen Polyetherketonen werden im Rahmen dieser Erfindung alle Polymere verstanden, die Struktureinheiten -Ar-O- und -Ar-CO- aufweisen, worin Ar für einen aromatischen Rest steht. Diese Struktureinheiten können auf verschiedene Art und Weise miteinander verknüpft sein, insbesondere in p-Stellung. Gemäß dem allgemeinen Sprachgebrauch bezeichnet man die erste Einheit als "E" (Ether) und die zweite Einheit als "K" (Keton). Je nach Abfolge der Ether- und Ketoneinheiten unterscheidet man z. B. zwischen PEK, PEEK, PEKK oder PEEKK-Typen. Alle diese Polymertypen sind vom Begriff Polyetherketone im Sinne dieser Erfindung umfaßt. Bei den erfindungsgemäß zum Einsatz

kommenden sulfonierten aromatischen Polyetherketonen kann es sich um beliebige Polymere handeln, beispielsweise um PEEK, PEKK, PEEKK oder insbesondere um PEK, solange diese die oben definierte Ionenaustauscherkapazität aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, bei denen das sulfonierte Polyetherketon die wiederkehrende Einheit der Formel I aufweist



worin Ar ein zweiwertiger aromatischer, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierter Rest ist, und wobei zumindest ein Teil der Reste Ar mit Resten der Formel -SO₃H substituiert ist.

Bedeutet irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclischaromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclischaromatischen Resten weisen diese insbesondere ein- oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff oder Schwefelatome im aromatischen Rest auf.

Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über Brückengruppen, wie -O-, -S-, -CO-, -SO₂- oder -C_nH_{2n}- miteinander verbunden sein, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Bei den zweiwertigen aromatischen Resten können die Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position oder in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden.

Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind Biphenyl-4,4-en-Bindungen. Ein Beispiel für parallel, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar, deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander para-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenylen, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4-Biphenylen.

Die Valenzbindungen, die sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind gewinkelt angeordnet.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar, deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylen, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenylen.

Bevorzugte Reste Ar sind 1,3-Phenylen oder insbesondere 1,4-Phenylen.

Die aromatischen Reste der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polymeren können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen. Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Amino-, Alkohol-, Ether, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester oder Carbonsäureamidgruppen oder Halogen.

Unter Alkylgruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkylreste zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

Unter Alkoxygruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkoxyreste zu verstehen, beispielsweise Alkoxyreste mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

Unter Aminogruppen sind Reste der Formel -NH₂, -NHR¹ oder -NR¹R² zu verstehen, worin R¹ und R² unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylreste, vorzugsweise Methyl, darstellen.

Unter Alkoholgruppen sind Reste der Formel -OH zu verstehen.

Unter Ethergruppen sind Reste der Formel R¹-O- zu verstehen, worin R¹ die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Unter Sulfonylgruppen sind Reste der Formel -SO₂R¹ zu verstehen, worin R¹ die oben definierte Bedeutung besitzt.

Unter Phosphonylgruppen sind Reste der Formel -P(OR³)₃ zu verstehen, worin die Reste R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sind.

Unter Acylgruppen sind Reste der Formel -CO-R³ zu verstehen, worin R³ die oben definierte Bedeutung besitzt.

Unter Carbonsäuregruppen sind Reste der Formel -COOH zu verstehen.

Unter Carbonsäureestergruppen sind Reste der Formel -COOR¹ zu verstehen, worin R¹ die oben definierte Bedeutung besitzt.

Unter Carbonsäureamidgruppen sind Reste der Formel -CONH₂, -CONHR¹ oder -CONR¹R² zu verstehen, worin R¹ und R² die oben definierte Bedeutung besitzen.

Bedeutet irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

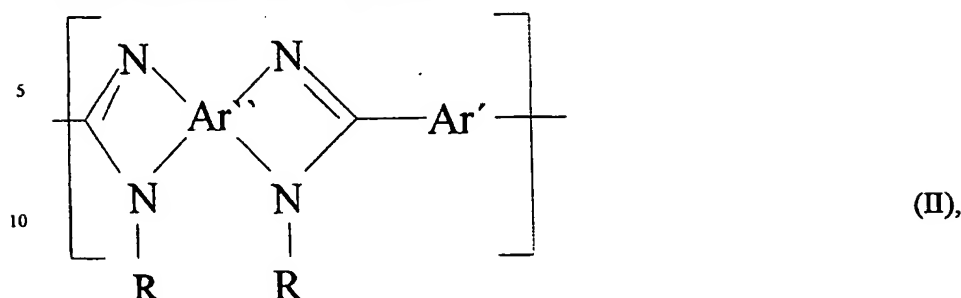
Bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Ar Naphthylen oder insbesondere Phenylen ist.

Bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Ar mit ein bis vier Amino-, Alkohol-, Ether-, Alkyl-, Aryl-, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester und/oder Carbonsäureamidgruppen substituiert ist und/oder worin die Stickstoffatome des Polybenzimidazols mit diesen Gruppen substituiert sind.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin das sulfonierte Polyetherketon eine Ionenaustauscherkapazität von 1,6 bis 2,9 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist.

Unter Polybenzimidazolen werden im Rahmen dieser Erfindung alle Polymere verstanden, die wiederkehrenden

Struktureinheiten der Formel II zeigen,



15 worin Ar" ein vierwertiger aromatischer Rest, Ar' ein zweiwertiger aromatischer Rest und R Wasserstoff oder ein einwertiger inerter organischer Rest ist.

Bei den zweiwertigen aromatischen Resten Ar' kann es sich wie bei Ar um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können, handeln. Bei Ar' können sich die Valenzbindungen in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position oder in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden. Beispiele für Reste Ar' sind bereits weiter oben bei der Beschreibung der Reste Ar gegeben worden.

Bevorzugte Reste Ar' sind 1,3-Phenylen oder insbesondere 1,4-Phenylen.

25 Bei den vierwertigen aromatischen Resten Ar" kann es sich ebenfalls um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können, handeln. Bei Ar" sind die Valenzbindungen jeweils paarweise so angeordnet, daß sich die beiden Imidazolringe ausbilden können.

Vorzugsweise befinden sich die jeweils zwei Valenzbindungen in ortho-Position zueinander und diese Paare wiederum befinden sich in gegenüberliegender Position am aromatischen Ring oder am Ringsystem.

Beispiele für bevorzugte Reste Ar" sind Phen-1,2,4,5-ylen, oder Biphen-3,4,3',4'-ylen.

30 Weitere Polybenzimidazole und bevorzugte Reste Ar" und Ar' sind in der US-A-5,290,884 beschrieben, deren Beschreibung als Teil der vorliegenden Beschreibung gilt.

Die aromatischen Reste Ar' und/oder Ar" der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polybenzimidazole können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen. Beispiele dafür sind weiter oben bereits für die sulfonierten Polyetherketone bereits aufgezählt.

35 Besonders bevorzugt wird ein Polybenzimidazol der Formel II, worin Ar Phen-1,2,4,5-ylen oder Biphen-3,4,3',4'-ylen ist, Ar' 1,3- oder 1,4-Phenylen bedeutet und R Wasserstoff ist.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin der Anteil des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons ausgewählt wird. Es wurde gefunden, daß es ein optimales Mischungsverhältnis zwischen sulfoniertem Polyetherketon und Polybenzimidazol gibt, das abhängig von der Ionenaustauscherkapazität des verwendeten Polyetherketons ist. Membranen, die aus derartigen Polymermischungen hergestellt wurden, weisen eine optimale Eigenschaliskombination zwischen E-Modul bei 80°C in Wasser, Quellverhalten bei 80°C und Protonenleitfähigkeit auf.

Für sulfonierte PEK-Typen der Formel I wurde gefunden, daß der Anteil des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons vorzugsweise nach folgender Formel III ausgewählt werden sollte:

45 Gewichtsprozent Polybenzimidazol = $9,4 \times - 12,4 \pm (9,4 \times - 12,4) \times 0,5$ (III).

Dabei bedeutet x die Ionenaustauscherkapazität des sulfonierten Polyetherketons in meq (-SO₃H)/g Polymer).

50 Das Molekulargewicht der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Einsatz kommenden Polymeren muß ausreichend sein, daß die Ausbildung von Polymerlösungen möglich ist, aus denen Formkörper, vorzugsweise Membranen ausgebildet werden können.

Die sulfonierten Polyetherketone weisen vorzugsweise Molekulargewichte (Zahlenmittel) im Bereich von 45.000–70.000 g/Mol auf, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in NMP mit Salzen unter Polystyrol-Eichung.

55 Die Polybenzimidazole weisen vorzugsweise eine intrinsische Viskosität im Bereich von 0,8–1,2, gemessen bei 25°C, auf.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich besonders gut zur Herstellung von Membranen mit hervorragenden Gebrauchseigenschaften.

Die Erfindung betrifft auch Membranen enthaltend die oben definierten Zusammensetzungen.

60 Die erfindungsgemäßen Membranen weisen üblicherweise eine Dicke von größer gleich 5 µm, vorzugsweise von mehr als 10 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 100 µm. Für Anwendungen in der Brennstoffzelle beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens 30 µm, für Anwendungen als Dielektrikum in Kondensatoren beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens 5 µm.

65 In Abhängigkeit von der gewünschter Dicke der Membran kommen vorzugsweise Polymerlösungen mit unterschiedlicher Viskosität zum Einsatz. Für Membranen von 5 bis 50 µm Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer Viskosität von 500 bis 2000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel). Für Membranen von 10 bis 100 µm Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer Viskosität von 1500 bis 5000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel).

Die so hergestellten Membranen wurden vor allem im Hinblick auf ihre mechanische Stabilität im trockenen und im naßen Zustand, ihre Protonenleitfähigkeit und ihre Leistungen in der Brennstoffzelle überprüft.

Es wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Membranen durch hervorragende elektrische Eigenschaften auszeichnen. Dazu zählen eine Ionenleitfähigkeit von nicht unter 50 mS/cm (gemessen in Kontakt mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Hilfe der 4-Pol Impedanzspektroskopie bei einem Phasenwinkel $|\theta| < 1^\circ$).

Es wurde gefunden, daß die Protonenleitfähigkeit bei hervorragenden mechanischen Eigenschaften im Bereich von 120–200 mS/cm bei 80°C liegt (gemessen mit Impedanzspektroskopie in 4-Pol-Technik in reinem Wasser).

Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus. Dazu zählen ein E-Modul im trockenen Zustand bei 23°C und 50% rel. Feuchte von mindestens 600 MPa, ein E-Modul in Wasser bei 60°C von mindestens 90 MPa, ein E-Modul in Wasser bei 80°C von mindestens 50 MPa und eine Reißdehnung von über 200%. Die E-Module wurden dabei jeweils als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa bestimmt.

Es wurde also gefunden, daß eine Erhöhung der mechanischen Stabilität eintritt. So steigt das im Wasser festgestellte E-Modul (Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) bis auf einen Wert von 350 N/mm² bei 80°C an. Das im Vergleich dazu bei reinen Materialien festgestellte E-Modul betrug lediglich 4–5 N/mm². Erstaunlicherweise sind bei Mischungen mit PES und PEEK (IEC 1,54 mmol/g Polymer) keine solchen Verhältnisse gefunden worden.

Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich ferner durch hervorragende Kochwasserbeständigkeit aus. So wurde gefunden, daß erfindungsgemäßen Membranen auf Basis von sulfoniertem PEK nach einer 72-stündigen Behandlung in kochendem Wasser bei 100°C mechanisch stabil blieben.

Die erfindungsgemäße Membran weist vorzugsweise einen Restgehalt an Lösungsmittel von weniger als 0,5 Gew.-% auf.

Es wurde gefunden, daß Membranen aus sulfonierten PEEK mit einem IEC ab 1,5 meq (-SO₃H)/g (Polymer) (auf Basis von Victrex 450 PF) in kochendem Wasser nur für etwa 2–3 Stunden stabil sind. Überraschenderweise sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen, z. B. auf Basis von Victrex PEK mit einem vergleichbarem IEC, in kochendem Wasser für mehr als 50 h stabil. Die Erfindung betrifft daher auch ein Polyetherketon vom Typ PEK, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g (Polymer) aufweist sowie eine daraus hergestellte Membran.

Ferner wurde gefunden, daß die infolge des Fehlens von -O-Ar-O- Einheiten elektronenarme Struktur des Polyetherketon-Polymerückgrates besonders geeignet für Brennstoffzellenanwendungen zu sein scheint.

Sulfonierte Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- lassen sich derzeit im technischen Maßstab bis etwa zu einem IEC von 4,0 meq (-SO₃H)/g (Polymer) herstellen.

Es wurde gefunden, daß Membranen aus solchen hochsulfonierten Polymeren oder Membranen aus Zusammensetzungen enthaltend solche hochsulfonierte Polymere und Polybenzimidazole besonders für Brennstoffzellen mit niedriger oder keiner Befeuchtung, aber auch für sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität zum Einsatz kommen können. Ferner kann die Membran in der Elektrodialyse oder in der Ultrafiltration angewendet werden. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Membranen für diese Anwendungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Membranen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine Lösung enthaltend 30–99,5 Gew.-% eines Salzes eines sulfonierten Polyetherketons und 0,5–70 Gew.-% eines Polybenzimidazols durch Auflösen der beiden Polymeren in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, insbesondere Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt wird, und
- b) diese Lösung nach an sich bekannten Verfahren, wie Gießen, Rakeln, Sprühen oder Schleudern zu einer Membran verformt wird.

Mischungen von Polybenzimidazolen und sulfonierten Polyetherketonen neigen, durch die vorhandene Säure-Base Wechselwirkung zur spontanen Gelation und können daher auch bei erhöhter Temperatur nicht oder nur schwer zu flächigen Gebilden wie Membranen weiterverarbeitet werden.

Eine homogene Lösung von sulfonierten Polyetherketonen und Polybenzimidazolen kann man durch Einsatz der Salze, vorzugsweise der Li-, Na-, K- und Ammoniumsalze, der Sulfonsäuren und Polybenzimidazol in trockenen organischen Lösungsmitteln, bevorzugt DMSO, DMF, DMAc, NMP, herstellen. Die so erhaltene Lösung des Blends kann auf einen Träger aufgebracht werden und bei Temperaturen bis zu 160°C getrocknet werden.

Trotz des beschriebenen Umweges über die Salze der Sulfonsäure ist die beschriebene Herstelltechnik von großem Interesse, da mit dieser Membranen mit der Eigenschaftskombination hohe Protonenleitfähigkeit und hohes E-Modul bei 80°C in Wasser sowie geringem Quellverhalten hergestellt werden können.

Phaseninversionsmembranen für den Einsatz in der Ultrafiltration werden üblicherweise durch Einbringen der Lösung des Polymers oder des Polymergemisches (z. B. sulfoniertes PEK/PBI in NMP oder in DMAc) und Ausfällen in einem Nicht-Lösungsmittel (z. B. Wasser) hergestellt.

Die Membran wird üblicherweise durch Konditionieren mit einer verdünnten Säure, bevorzugt eine verdünnte Mineralsäure, wie einer 0,1–20%igen Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure), in die Säureform der Sulfonsäure überführt. Gleichzeitig werden durch diese Behandlung ionische (Salze) und organische Verunreinigungen (Lösungsmittelreste) entfernt.

Alternativ kann die Ammoniumform der Membran durch thermische Spaltung der Ammoniumgruppe (Freisetzung von NH₃) in die Säureform übergeführt werden.

Wahlweise kann die noch der oben beschriebenen Vorbehandlung erhaltene Membran noch mit Wasser gespült werden.

Danach kann die Membran durch Erhitzen getrocknet werden, bis z. B. der Restgehalt an Lösungsmittel kleiner als 0,5 Gew.-% beträgt.

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung einer Membran, worin

die Lösung enthaltend 30–99 Gew.-% des Salzes des sulfonierten Polyetherketons und 0,1–99 Gew.-% des Polybenzimidazols in ein saugfähiges Vlies eingebracht wird, und daß das Lösungsmittel anschließend durch Verdampfen entfernt wird.

Die erfindungsgemäßen Membranen können naß und trocken zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1

Es wurden die Werte für die Protonenleitfähigkeit von Mischungen mit sulfoniertem PEK und PBI ermittelt. Das PEK wies einen IEC von 2,12 meq ($-\text{SO}_3\text{H}$)/g (Polymer) auf. Die Protonenleitfähigkeit wurde mit einer 4-Pol Anordnung gemessen. Das verwendete Elektrodenmaterial war Platin. Die Membran wurde während der Messung mit temperierten, vollentsalztem Wasser überströmt. Dicke und Breite der Membran wurden im naßen Zustand bei Raumtemperatur, nach der Behandlung mit 10%iger Salpetersäure bei 40°C und Waschen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur, bestimmt.

Das verwendete Meßgerät war ein Zahner IM 5d, umgerüstet für die Messung in einer 4-Pol Anordnung.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die ermittelten Leitfähigkeitswerte für Membranen aus unterschiedlichen erfindungsgemäße Zusammensetzungen an.

Temperatur (°C)	5%PBI in PEKT2 Leitf. (S/cm)	6%PBI in PEKT2 Leitf. (S/cm)	7,5%PBI in PEKT2 Leitf. (S/cm)	10%PBI in PEKT2 Leitf. (S/cm)	20%PBI in PEKT2 Leitf. (S/cm)
23	0,056282855	0,032303263	0,020937892	0,013605442	0,003425338
30	0,06373923	0,037894398	0,025139398	0,016196955	0,004068961
40	0,075557805	0,045612115	0,030444042	0,019729946	0,004964972
50	0,090157708	0,053875319	0,035936192	0,023627396	0,005839962
60	0,120093433	0,072562358	0,043677182	0,028423626	0,00668619
70	0,165000165	0,104427736	0,065316573	0,03554655	0,007445129
80	0,212844755	0,153029799	0,094613645	0,044791579	0,008032903
80	0,21159084	0,162716718	0,101837142	0,047391961	0,007758072
70	0,193606813	0,146548329	0,0927432	0,046527588	0,006821236
60	0,178111123	0,131412736	0,082758164	0,037013218	0,006063031
50	0,159793228		0,073186886	0,033942891	0,005317593
40	0,143398472	0,101506097	0,063428635	0,028582862	0,004400614
30	0,12434795		0,053606943	0,023420644	0,00363643
25	0,116734811	0,077666133	0,046482549	0,02159594	0,003248673

Beispiel 2

55

Herstellung der Blends am Beispiel der unter 1. eingesetzten Membran

Das gemahlene sulfonierte Polymer wurde in einen Überschuß an 1 molarer Natronlauge eingetragen und bis auf eine Temperatur von 40–80°C erwärmt. Das Natriumsalz des sulfonsauren Polymers wurde über eine Nutsche abgesaugt und überschüssige Natronlauge abgepreßt. Schließlich wurde das Polymer neutral gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Mit dem trocknen Polymer wurde mit Hilfe eines Zahnscheibenrührers eine 15–20%ige Lösung in NMP hergestellt. Die klare Lösung wurde mit dem entsprechendem Anteil einer 15%igen Lösung von PBI in DMAc (hergestellt nach EP-A-816,415) versetzt und für mindestens 1 h mit einem Zahnscheibenrührer gerührt.

Nach der Filtration über ein PET-Tiefenfilter mit einer mittleren Porenweite von 0,7 µm bei 80°C wurde die Lösung auf eine Glasplatte durch Rakeln aufgebracht und in einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C über Nacht getrocknet.

Nach der Trocknung wurde die Folie von der Glasplatte getrennt und das Natriumsalz durch Behandlung mit 1 molarer

Schwefelsäure bei 40°C entfernt. Die Membranen wurden mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Beispiel 3

Sulfonierung von PEK

3,49 kg 98%ige Schwefelsäure wurden in einem beheizbaren Doppelmantelreaktionsgefäß vorgelegt. Unter Rühren mit einer Zahnscheibe wurden möglich schnell 400 g Victrex PEK in die Lösung eingetragen. Die Temperatur wurde auf 50°C erhöht. Sobald eine klare, rote Lösung erhalten worden war, wurden 2,40 kg Oleum (20% freies SO₃) zugegeben. Sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad (bei einem IEC von 2,12 meq (-SO₃H)/g (Polymer) etwa nach 1–2 Stunden) erreicht worden war, wurde die Lösung auf 20°C abgekühlt und das Polymer in destilliertem Wasser ausgefällt. Das Polymer wurde abgesaugt, neutral gewaschen (Test mit BaCl₂-Lösung) und bei 60–120°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Beispiel 4

Mechanische Daten der nach Beispiel 3 hergestellten Membranen

IEC des PEK	Gehalt an PBI [%]	E-Modul, 23°C, 50 % rel. Feuchte [Mpa]	Reißdehnung [%]	E-Modul 60°C, Wasser* [Mpa]	Reißdehnung [%]
2.12	0	695	121	7	200
2.12	5	1140	72	536	284
2.12	7.5	725	30	158	288
2.12	10	646	28	195	300
2.12	12.5	1445	111	124	370
2.12	17.5	636	26	110	231
2.12	20	1058	40	100	235

*gemessen in Wasser, E-Modul in Wasser bestimmt als Steigung der Tangente bei 1,2

MPa

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend 30–99,5 Gew.-% eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist, und 0,5–70 Gew.-% eines Polybenzimidazols.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte Polyetherketon die wiederkehrende Einheit der Formel I aufweist



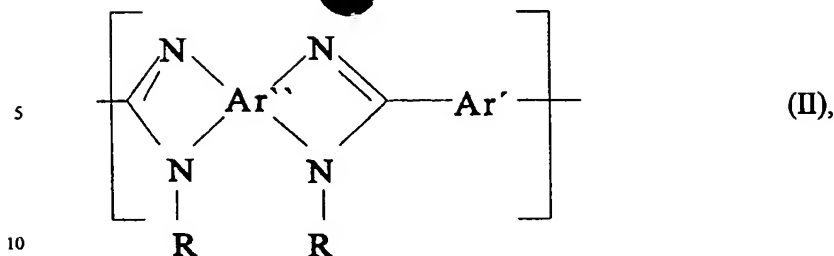
worin Ar ein zweiwertiger aromatischer oder heteroaromatischer, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierter Rest ist, und wobei zumindest ein Teil der Reste Ar mit Resten der Formel -SO₃H substituiert ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar Naphthylen oder insbesondere Phenylen ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar mit ein bis vier Amino-, Alkohol-, Ether-, Alkyl-, Aryl-, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Carbonyl-, Nitro-, Carbonsäuregruppen substituiert ist und/oder daß die Stickstoffatome des Polybenzimidazols mit diesen Gruppen substituiert sind.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte Polyetherketon eine Ionenaustauscherkapazität von 1,6 bis 2,9 meq (-SO₃H)/g (Polymer) aufweist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polybenzimidazol die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II aufweist



worin Ar" ein vierwertiger aromatischer Rest, Ar' ein zweiwertiger aromatischer Rest und R Wasserstoff oder ein einwertiger inerte organischer Rest ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Ar" Phen-1,2,4,5-ylen oder Biphen-3,4,3',4'-ylen ist, Ar' 1,3- oder 1,4-Phenylen bedeutet und R Wasserstoff ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons nach folgender Formel III ausgewählt wird:

$$\text{Gewichtsprozent Polybenzimidazol} = 9,4 \times - 12,4 + (9,4 \times - 12,4) \times 0,5 \quad (\text{III}),$$

wobei x die Ionenaustauscherkapazität des sulfonierten Polyetherketons in meq (-SO₃H)/g (Polymer) bedeutet.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Art und Menge des Polybenzimidazols und des sulfonierten Polyetherketons so ausgewählt werden, daß sich eine Lösung in N-Methylpyrrolidon mit einer Viskosität von 500–5000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung des Polymeren in NMP mit einem Rotationsviskosimeter nach Couette herstellen läßt).

10. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon vom Typ PEK, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1, 3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g (Polymer) aufweist.

11. Membran enthaltend das Polyetherketon nach Anspruch 10 oder die Zusammensetzung nach Anspruch 1.

12. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Dicke von wenigstens 5 µm, insbesondere von wenigstens 30 µm aufweist.

13. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Ionenleitfähigkeit, gemessen in Kontakt mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Hilfe der 4-Pol Impedanzspektroskopie bei einem Phasenwinkel $|\theta| < 1^\circ$, von nicht unter 50 mS/cm aufweist.

14. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese nach einer 72-stündigen Behandlung in kochendem Wasser bei 100°C mechanisch stabil bleibt.

15. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen E-Modul (bestimmt als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) im trocknen Zustand bei 23°C und 50% rel. Feuchte von mindestens 600 MPa aufweist.

16. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen E-Modul (bestimmt als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) in Wasser bei 60°C von mindestens 90 MPa und eine Reißdehnung von über 200% aufweist.

17. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Restgehalt an Lösungsmittel von weniger als 0,5 Gew.-% aufweist.

18. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Protonenleitfähigkeit von größer als 50 mS/cm in Kontakt mit Wasser bei Raumtemperatur aufweist.

19. Verfahren zur Herstellung der Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß

a) eine Lösung enthaltend 30–99,5 Gew.-% eines Salzes eines sulfonierten Polyetherketons und 0,5–70 Gew.-% eines Polybenzimidazols oder des sulfonierten Polyetherketons vom Typ PEK durch Auflösen des oder der Polymeren in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, insbesondere Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt wird, und

b) diese Lösung nach an sich bekannten Verfahren, wie Gießen, Rakeln, Sprühen oder Schleudern zu einer Membran verformt wird.

20. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran nach der Herstellung durch Waschen in Wasser oder einer verdünnten 0,1–20%igen Säure, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, von restlichem Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren vorliegenden wasserlöslichen Verunreinigungen befreit wird.

21. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran durch Erhitzen getrocknet wird, bis der Restgehalt an Lösungsmittel kleiner als 0,5 Gew.-% beträgt.

22. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung enthaltend 30–99,5 Gew.-% des Salzes des sulfonierten Polyetherketons und 0,5–70 Gew.-% des Polybenzimidazols in ein saugfähiges Vlies eingebracht wird, und daß das Lösungsmittel anschließend durch Verdampfen entfernt wird.

23. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in Brennstoffzellen, insbesondere für den Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen.

24. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in Hochleistungskondensatoren.

25. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in der Elektrodialyse oder in der Ultrafiltration.